

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06016790  
PUBLICATION DATE : 25-01-94

APPLICATION DATE : 13-08-91  
APPLICATION NUMBER : 03228740

APPLICANT : TOYOB0 CO LTD;

INVENTOR : SAKAGUCHI YOSHIMITSU;

INT.CL. : C08G 63/06 C08G 63/08 C08G 63/08

TITLE : ALIPHATIC POLYESTER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a new aliphatic polyester expected to have a high biodegradability, and to provide the method for producing the same.

CONSTITUTION: The aliphatic polyester is characterized by comprising an aliphatic polyester in which the monomer units are randomly arranged in the polymer molecule and which has a reducing viscosity of  $\geq 0.1$ , the polyester substantially comprising the condensation reaction product of lactic acid or/and glycolic acid with 3-hydroxybutyric acid, and the method for producing the same. Since both the copolymerization units of the aliphatic polyester have biodegradability, respectively, the copolymer is expected to have a high biodegradability, and since the copolymer has a moldable mol.wt., a wide range of uses can be expected.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16790

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 G  
63/06  
63/08

識別記号

序内整理番号  
N L P  
7107-4 J  
N L W  
7107-4 J  
N L Z  
7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-228740	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成3年(1991)8月13日	(72)発明者	東海 正也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	伊藤 武 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	坂口 佳充 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステルおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高い生分解性が期待できる、新規な脂肪族  
ポリエステルおよびその製造方法を提供する。

【構成】 モノマー単位がポリマー分子中で、ランダ  
ムに配列した還元粘度が0.1以上の脂肪族ポリエステ  
ルであって、該ポリエストルが実質的に、乳酸または/  
およびグリコール酸と3-ヒドロキシ酪酸の縮合反応生  
成物であることを特徴とする脂肪族ポリエストルおよび  
その製造方法。

【効果】 本発明脂肪族ポリエストルの共重合単位が  
それぞれ生分解性を有することから、この共重合ポリマ  
ーは高い生分解性が期待され、成形可能な分子量を有し  
ているために、広範な用途が期待できる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマー単位がポリマー分子中で、ランダムに配列した還元粘度が0.1以上の脂肪族ポリエステルであって、該ポリエステルが実質的に、乳酸または／およびグリコール酸と3-ヒドロキシ酪酸の縮合反応生成物であることを特徴とする脂肪族ポリエステル。

【請求項2】 乳酸または／およびグリコール酸と3-ヒドロキシ酪酸を出発原料とし、直接脱水重縮合することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 ラクチドおよび／またはグリコリドと $\beta$ -ブチロラクトンを出発原料とし、開環重合することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な脂肪族ポリエステルおよびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、生体吸収性や生分解性を有し、成形可能な分子量を有する共重合脂肪族ポリエステルおよびその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来よりポリ乳酸、ポリグリコール酸およびそれらの共重合体は、徐放性重合体として、手術用縫合糸、注射薬用マイクロカプセル等の生体分解性医用材料や、除草剤等の農薬組成物として利用されている。また近年プラスチック公害が深刻な問題となり、酵素や微生物による分解が期待できる生分解性プラスチックとしても注目され、研究開発が進められている。また中でもポリ(3-ヒドロキシ酪酸)は微生物産生プラスチックとして古くから知られており、最近、生分解性プラスチックとしての研究開発が進められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記ポリ乳酸、ポリグリコール酸またはそれらの共重合体は、化学合成によって得られる生分解性ポリマーとして注目され、そして他の脂肪族ポリエステルとの共重合体の研究も進められている。一方生分解性プラスチック材料としてのポリ(3-ヒドロキシ酪酸)の研究も精力的に行われている。ところでポリ(3-ヒドロキシ酪酸)は、高い生分解性を有しているが、ガラス転移点が低く、また堅くて脆く、成形が困難であるため、その成形性を改善する共重合体の検討が行われている。しかしそれらの検討は、殆どすべてが微生物による発酵合成によるものであり、化学合成による検討は殆どなされていない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、化学合成により得られる生分解性を有する脂肪族ポリエステルに関して、観察検討を行った結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、モノマー単位がポリマー分子中で、ランダムに配列した脂肪族ポリエステルであって、該ポリエステルが実質的に、乳酸または／

およびグリコール酸と3-ヒドロキシ酪酸の縮合反応生成物であることを特徴とする脂肪族ポリエステルおよびその製造方法である。

【0005】 本発明における脂肪族ポリエステルは、たとえばオキシ酸の脱水重縮合またはラクトンおよびラクチドの開環重合によって得ることができる。前記脱水重縮合を行う場合、乳酸および／またはグリコール酸と3-ヒドロキシ酪酸の混合物を、減圧下または窒素等の不活性ガス気流下で加熱して行う。乳酸、3-ヒドロキシ酪酸はD、L、ラセミ体のいずれでもよく、またメチルエステル等のエステル体を用いることも可能であり、この場合は脱アルコール反応となる。更に、これらのモノマーの形状は、固体、液体、あるいは水溶液で用いてよい。但し、水溶液を用いる場合は反応開始前に、あらかじめ適度に濃縮を行うのが望ましい。

【0006】 前記オキシ酸の脱水重縮合は逐次反応であり、反応時間と共に分子量は増大する。しかしこの反応は平衡反応であり、その平衡定数が小さいために触媒を用いてもよい。触媒としては金属あるいは金属化合物、例えばスズ、チタン、アンチモン、ゲルマニウム、亜鉛、タングステン、二オブ等の化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの触媒を用いる場合、その添加時期はモノマーと一緒に仕込んでよいし、初期重合が終了して、減圧状態にはいる際に投入してもよい。モノマーに水溶液を用いる際は、その濃縮操作が終了してから投入するのが望ましい。更に触媒は、適当な溶剤に溶解して投入しても、そのまま投入しても差し支えはない。触媒使用量は0.005～0.50mol%が好ましく、特に0.03～0.10mol%が好ましい。0.005mol%以下では触媒効果が殆ど認められず、0.50mol%以上では反応中に、ポリマーの着色、劣化が認められるので好ましくない。

【0007】 次に本発明における重縮合反応は、例えば以下に示す方法によって行うことができる。反応容器に投入したモノマーおよび触媒を窒素等の不活性ガスで置換し、不活性ガス気流下で徐々に昇温し、所定の温度で所定の時間、初期重合を行う。引き続き減圧を開始し、所定の時間あるいは所定のトルクに達したところで反応を停止させる。反応温度は生成するポリマー組成によって定められるが、減圧度は10mmHg以下、特に1mmHg以下にすることが望ましい。

【0008】 一方開環重合でポリマーを合成する場合、ラクチドおよび／またはグリコリドと $\beta$ -ブチロラクトンを出発原料とし、不活性ガス気流下あるいは減圧下で加熱して行う。ラクチドおよび $\beta$ -ブチロラクトンは、D、L、ラセミ、メリ体のいずれを用いても差し支えはない。但し、ラクトンおよびラクチド類を出発原料とする場合は、再結晶等によってあらかじめ精製しておくことが望ましい。開環重合は通常、触媒が用いられ、触媒

3

としてはスズ、亜鉛、アルミニウム、アンチモン等の金属化合物が用いられる。また反応系中にアルコール類等の末端封鎖剤、分子量調節剤を加えておくこともできる。

【0009】開環重合は例えば次のようにして行うことができる。反応容器にモノマーおよび触媒を投入し、不活性ガスで置換した後、所定の温度で減圧下反応を行う。反応終了後、生成したポリマーを直接、あるいは適当な溶媒に溶解して取り出す。溶解して取り出した場合は、水等に再沈することによって単離することができる。

【0010】なお本発明において、直接重合と開環重合を併用することも可能であり、例えばオキシ酸とラクチド類の混合物を出発物質として用いることもできる。以上述べてきた方法で得られたポリマーは充分に高分子量体であるが、更に高分子量化するために、固相重合等を用いて後処理を行っても一向に差し支えはない。

#### 【0011】

【実施例】次に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例における各特性値は以下の方法によって測定した。

還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) : ポリマー 0.125 g をトリクロロエーノル／エーノル (7/10 wt %) 混合溶媒に溶解して、30°Cで測定した。

融点：バーキンエルマー社製 DSC 7 を用いて、窒素気流下、昇温速度 10°C/分で測定した。

NMR : パリアン社製 NMR, Gemini I - 200 を用いて、トリフロロ酢酸／重水素化クロロホルム混合溶媒で測定した。

#### 【0012】実施例 1

攪拌装置、窒素導入管を備えた反応容器に、グリコール酸 5.0 g、3-ヒドロキシ酪酸 (L 体) 5 g、触媒として酸化ゲルマニウム 0.04 g を投入し、3 回窒素置換を行った。窒素気流下、10°C/分で 180°Cまで昇温して 1 時間搅拌した。続いて 30 分間で 20 mmHg まで減圧し、1 時間搅拌した。更に 1 mmHg まで減圧度を高めると同時に、220°Cに昇温してそのまま 3 時間搅拌反応を続けた。反応終了後、溶融状態にあるポリマーを取り出した。得られたポリマーは白色であり、還元粘度 0.41、融点 198°C であった。

#### 【0013】実施例 2

実施例 1において 3-ヒドロキシ酪酸の代わりに、3-ヒドロキシ酪酸メチルエステルを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、白色のポリマーを得た。還元粘度 0.48、融点 201°C であった。このポリマーの NMR スペクトルを図 1 に示す。図 1 より明らかなように 4.9 ppm にグリコール酸単位、1.3, 2.8, 5.3 ppm に 3-ヒドロキシ酪酸単位に起因する吸収が認められた。さらに得られたポリマーを 180°C /

10

4

0.5 mmHg で 24 時間、アンプル中で固相重合を行ったところ、このポリマーの還元粘度は 0.68 であった。

#### 【0014】比較例 1

実施例 1 と同様の反応容器に、グリコール酸 5.0 g、DL-乳酸 6 g、触媒として酸化ゲルマニウム 0.04 g を投入し、窒素置換を行った後、200°Cまで昇温して 1 時間搅拌した。引き続き、200°C/10 mmHg で 1 時間、230°C/0.5 mmHg で 2 時間搅拌反応を行い、白色のポリマーを得た。還元粘度 0.57、融点 198°C であった。このポリマーの NMR スペクトルを図 2 に示す。図 2 より明らかなように 4.9 ppm にグリコール酸単位、1.6 ppm, 5.3 ppm に乳酸単位に起因する吸収が認められた。

#### 【0015】実施例 3

実施例 1 と同様の反応容器に、グリコール酸 4.0 g、DL-乳酸 5 g、3-ヒドロキシ酪酸 5 g、触媒として酸化アンチモン 0.06 g を投入した。3 回窒素置換を行った後、180°C に昇温して 2 時間、搅拌反応を行った。更に 180°C/20 mmHg で 2 時間、200°C/1 mmHg で 3 時間反応を続けることにより、淡黄色のポリマーを得た。このポリマーは非晶性であり、融点が認められず、ガラス転移温度 41°C であった。

#### 【0016】実施例 4

実施例 1 と同様の反応容器に、再結晶により精製した DL-ラクチド 4.0 g、 $\beta$ -ブチロラクトン 7 g、触媒としてオクチル酸スズ 0.06 g を 1 ccトルエン溶液として投入した。窒素気流下で 10°C/分で 200°C まで昇温し、5 時間反応を続け、溶融状態にあるポリマーを取り出した。このポリマーの還元粘度は 0.66 であり、また融点は認められず、ガラス転移点 48°C であった。

#### 【0017】実施例 5

ガラスアンプル中にグリコール酸 1.0 g、3-ヒドロキシ酪酸 2 g を投入し、窒素気流下で 150°C まで昇温した。1 時間反応させた後、10 mmHg に減圧し、更に 1 時間反応を続けると系中が固化してきた。そのまま固化した状態で 0.5 mmHg まで減圧度を高め、20 時間反応を行った。アンプルを冷却し、碎いて中のポリマーを取り出した。得られたポリマーは白色であり、融点 188°C であった。

#### 【0018】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる本発明脂肪族ポリエステルは、高い生分解性が期待でき、更にその組成により結晶性、非晶性等の物性を変化させられることから、広範な用途が期待できるので、産業界、また環境保護にも寄与すること大である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は実施例 2 によって得られた本発明ポリマーの NMR スペクトルである。

(4)

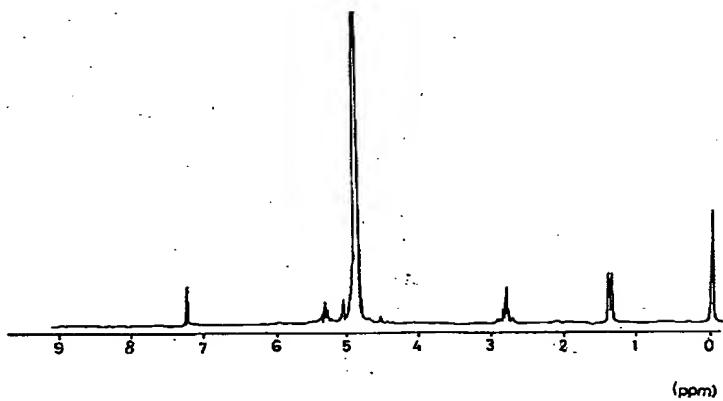
特開平6-16790

5

6

【図2】図2は比較例1によって得られたポリマーのNMRスペクトルである。

【図1】



【図2】

